

DERWENT-ACC-NO: 1984-131212

DERWENT-WEEK: 198421

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium contg. manganese  
phthalocyanine  
complex has high sensitivity and stability to  
heat and light

INVENTOR: ASAMI S; KUROIWA A ; NAKAGAWA S ; NANBA N

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP[DENK]

PRIORITY-DATA: 1982JP-177777 (October 11, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 59067093 A	April 16, 1984	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 59067093A	N/A	1982JP-177777
October 11, 1982		

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	B41M5/26	20060101
CIPS	G11B7/24	20060101
CIPS	G11B7/244	20060101
CIPS	G11B7/248	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59067093 A

BASIC-ABSTRACT:

Recording medium contains (A) recording layer contg. (a)  
hexacoordination  
manganese phthalocyanine complex, on a base. (A) contains (a), (b)  
auto-oxidative cpd. or (c) thermoplastic resin. Pref. (a) contains 1  
or 2  
ligands of pKa 4-10. The manganese is bi- or tri-valent. The  
phthalocyanine  
is opt. substd. by 12 or less gps. (A) opt. contains other polymer,

oligomer,  
plasticiser, surfactant, lubricant, stabiliser, etc.

Pref. ligands are pyridines, e.g. pyridine, 3-methylpyridine, 4-aminopyridine, S-methyl-3-mercaptopyridine, etc., quinolines, e.g. quinoline, 3-hydroxyquinoline, isoquinoline, 6-aminoquinoline, etc. acridines, e.g. acridine, 4-methylacridine, 3,6-diaminoacridine, pyridimines, e.g., 4-aminopyrimidine, 2,4,6-trihydroxypyrimidine, etc. Substit. on the phthalocyanines are, e.g. cyano, carboxyl, amino, alkylloxycarbonyl, alkylsulphonamide, etc. (b) is pref. nitrocellulose. (c) is, e.g. polyolefin, polyolefin copolymers, vinyl chloride copolymers, polyvinylidene copolymers, styrene copolymers etc. Ratio of (a) to (b) or (c) is 1:0.1-100 by wt.

Recording medium has high sensitivity on recording with visible light semiconductor laser, light emitting diode, etc. Recording medium forms well-shaped pits.

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM CONTAIN MANGANESE PHTHALOCYANINE COMPLEX

HIGH SENSITIVE STABILISED HEAT LIGHT

DERWENT-CLASS: A89 E23 G06 P75

CPI-CODES: A12-L02; A12-L03; A12-W01; E23-B; G06-C06; G06-D; G06-F04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

A425	A960	C316	C710	D000	D011	D012	D019	D020	D021
D022	D023	D024	D025	D029	D621	D622	D631	E111	E350
F000	F012	F013	F014	F015	F016	F431	F432	F541	F543
H100	H101	H102	H103	H121	H141	H142	H143	J011	J012
J013	J014	J131	J132	J133	J231	J232	J521	J523	J592
K353	K399	L143	L199	L910	M210	M211	M212	M213	M214
M215	M216	M220	M221	M222	M223	M224	M225	M226	M231
M232	M233	M240	M271	M272	M273	M280	M281	M282	M283
M320	M411	M510	M511	M520	M521	M530	M540	M630	M781
Q345	Q454	R043	W002	W030	W326				

UNLINKED-RING-INDEX-NUMBERS: 07541

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0209 0231 0232 0233 0305 0760 0837 1976 2809 2841  
Multipunch Codes: 04- 041 046 065 231 239 252 63& 634 658 688 034 04-  
041 046  
055 056 061 062 063 065 071 231 239 252 63& 634 658

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1984-055586

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1984-097091

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—67093

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和59年(1984)4月16日

B 41 M 5/26

6906—2H

C 11 B 7/24

7247—5D

発明の数 2

G 11 C 13/04

7341—5B

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 光記録媒体

⑯ 特 願 昭57—17777

⑰ 出 願 昭57(1982)10月11日

⑱ 発 明 者 南波憲良

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 浅見茂

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑱ 発 明 者 黒岩顕彦

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑳ 発 明 者 中川士郎

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

㉑ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号

㉒ 代 理 人 弁理士 石井陽一

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 基体上に、マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

2. マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体が、 $pK_a$  4～10の配位子を1つまたは2つもつ特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

3. マンガンが2個または3個である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

4. フタロシアニンが、非置換であるか、総計12個以下の置換基をもつ特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記録媒体。

5. 基体上に、マンガンフタロシアニンの6

配位構造の錯体と、自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂とを含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

6. マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体が、 $pK_a$  4～10の配位子を1つまたは2つもつ特許請求の範囲第5項に記載の光記録媒体。

7. マンガンが2個または3個である特許請求の範囲第5項または第6項に記載の光記録媒体。

8. フタロシアニンが、非置換であるか、総計12個以下の置換基をもつ特許請求の範囲第5項ないし第7項のいずれかに記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読取りヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になつている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ピットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このピットにより情報を記録し、このピットを読み出し光で検出して読み出しを行うものがある。

そして、このようなピット形成用の媒体の1例として、基体上に、ニトロセルロース等の自己酸化性化合物と光吸収体とを含む記録層を設け、ニトロセルロース等を分解させてピットを形成するもの、熱可塑性樹脂と光吸収体とからなる記録層を融解し、樹脂を融

解してピットを形成するものや、光吸収色素を蒸着し、これを融解してピットを形成するものなどが知られている。

このようなヒートモードの光記録媒体に書き込みを行うための記録光および読み出し光としては、書き込みおよび読み出し装置を小型なものとするために、750〜830nmの発振波長の半導体レーザー等の長波長記録光を用いることが好ましい。

ところで、長波長光に吸収をもつ光吸収体のうち、代表的に用いられる色素としては、シアニン色素がある。

しかし、シアニン色素を記録層中に含有させたときには、熱や光に対する安定性が低く、生保存性が悪い。例えば、室内光にさらした状態で保存するようの場合、書き込みができない状態となつてしまう。あるいは、高温下にて保存するようの場合、やはり書き込みができない状態となつてしまう。

また、読み出し光のくりかえし照射により、

いわゆる再生劣化を生じ、C/N比が劣化する。

さらに、特に、色素と熱可塑性樹脂とから記録層を形成するようの場合、一旦形成したピットを消去光や熱により消去して、再書き込みをすることができるが、このような消去をくりかえすことにより、書き込み特性が劣化してしまう。

加えて、書き込み密度や読み出しのC/N比についても十分満足できない。

これに対し、熱や光に対する安定性の高い光吸収色素としては、フタロシアニン錯体がある。

しかし、通常のフタロシアニン錯体は、上記のような長波長光に吸収がなく、書き込みを行うことができない。

あるいは、一部のフタロシアニン錯体は長波長光に吸収のあるものもあるが、ヒートモードの媒体では、記録再生特性は光吸収特性のみで決せられるものでないことから、一部

のフタロシアニン錯体のうち、長波長光に吸収のあるものであつても、媒体に適用したときには、書き込み密度が低く、読み出しのC/N比が低い。

## II 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みなされたものであつて、その主たる目的は、半導体レーザー等の長波長の記録光、読み出し光を用いるような場合、生保存性が良好で、再生劣化等が少なく、しかも書き込み密度と読み出しC/N比が高いなど、すぐれた特性をもつ光記録媒体を提供することにある。

本発明者らは、このような目的につき鋭意研究を行つた結果、このような目的を達成する特定のフタロシアニン錯体群を見出し、本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、基体上に、マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体である。

また、第2の発明は、基体上に、マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体と、自己酸化性化合物または熱可逆性樹脂を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体である。

### III 発明の具体的な構成

以下、本発明の具体的な構成を詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の記録層中には、マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体が含有される。

この場合、錯体は、中心金属原子としてマンガンをもち、このマンガンを、平面構造にて、フタロシアニン分子が4配位し、さらに、平面の上下から他の2つの配位子が配位して6配位構造をとっているものである。

このような上下から配位する2つの配位子が配位することによって、吸収が長波長にシフトし、しかもヒートモード媒体に適用して、感度とC/N比が格段と向上する。

リジン、3-スチルビリジン、4-アミノビリジン、O-メチル-3-ヒドロキシビリジン、O-メチル-4-ヒドロキシビリジン、S-メチル-3-メルカプトビリジン、S-メチル-4-メルカプトビリジン等のビリジン類、

キノリン、3-ヒドロキシキノリン、5-アミノキノリン、6-アミノキノリン、イソキノリン、1-アミノイソキノリン、3-アミノイソキノリン、4-アミノイソキノリン、O-メチル-4-ヒドロキシキノリン、S-メチル-4-メルカプトキノリン、S-メチル-5-メルカプトキノリン、3-アミノキノリン、4-アミノキノリン、4-ジメチルアミノキノリン、4-ジメチルアミノ-3,5-ジメチルキノリン、6-アミノキノリン、7-アミノキノリン、5-ヒドロキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、7-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、5-アミノイソキノリン、6-アミノイソキノリン、

なお、中心金属原子がマンガン以外では、本発明所定の効果は実現しない。

このような上下から配位する2つの配位子の種類には、特に制限はないが、2つの配位子のうちのいずれか一方または両方は、pKaが4~10であることが好ましい。

これにより、波長のシフト量が大きくなり、750nm~830nm、特に780~830nmにおいて、 $10^4$ 以上の吸光係数が得られ、しかも感度およびS/N比はきわめて高いものとなる。

この場合、配位子のpKaは4.5~6.0であるとしてより一層好ましい結果をうる。

このようなpKaをもつ配位子としては、ビリジン、3-メチルビリジン、4-メチルビリジン、3-エチルビリジン、3-イソプロピルビリジン、4-フェニルビリジン、3-アミノビリジン、4-フェニルビリジン、3-フェニルビリジン、3-ヒドロキシビリジン、3-ヒ-ブチルビリジン、3,5-ジメチルビ

リジン、7-アミノイソキノリン、8-アミノイソキノリン等のキノリン類、

アクリジン、4-メチルアクリジン、4-メトキシアクリジン、9-メチルアクリジン、3-アミノアクリジン、9-アミノアクリジン、3,6-ジアミノアクリジン、9-ヒドラジノアクリジン、3-ヒドロキシアクリジン、4-ヒドロキシアクリジン、4-カルボキシアクリジン等のアクリジン類、

4-アミノピリミジン、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2,4,6-トリヒドロキシピリミジン、5,6-ジエチル-2,4,6-トリヒドロキシピリミジン等のピリミジン類、

フェナントリジン、6-アミノフェナントリジン、3-ヒドロキシフェナントリジン、8-ヒドロキシフェナントリジン等のフェナントリジン類、

3-アミノピリダジン、4-アミノピリダジン等のピリダジン類、

ベンゾイミダゾール類、



を挙げることができるが、これらのうち、特にニトロセルロースが好適である。

また、自己酸化性化合物にかえて、あるいは、場合によっては、これに加えて含有される熱可塑性樹脂は、記録光を吸収した光吸収体の昇温により、軟化するものであり、熱可塑性樹脂としては、公知の種々のものを用いることができる。

これらのうち、特に好適に用いることができる熱可塑性樹脂には、以下のようなものがある。

#### I) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブテン、ポリペンテン-1など。

#### II) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合

体、トリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとするることができる。

#### V) ポリスチレン

#### VI) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリルニトリル共重合体 (AS樹脂)、スチレン-アクリルニトリル-ブタジエン共重合体 (ABS樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体 (SMA樹脂)、スチレン-アクリルエステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### VII) スチロール型重合体

例えば、p-メチルスチロール、α-メチルスチロール、2,5-ジクロルスチロール

体、エチレンプロピレンターポリマー (EPT) など。

この場合、モノマーの重合比は任意のものとするることができる。

#### III) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルをいしメチアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-エーテル共重合体、エチレンをいしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとするることができる。

#### IV) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリルニ

トリル、α、β-ビニルナフタリン、α-ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体。

#### VIII) タマロン-インデン樹脂

タマロン-インデン-スチレンの共重合体。

#### IX) テルペン樹脂をいしピコライト

例えば、α-ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂やβ-ピネンから得られるピコライト。

#### X) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。

式



上記式において、R<sub>1</sub>は、水素原子またはアルキル基を表わし、R<sub>2</sub>は、脂肪基または非

置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、 $R_1$ は、水素原子または炭素原子数1~4の低級アルキル基、特に水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、 $R_2$ は、置換、非置換いずれのアルキル基であつてもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~4であることが好ましく、また $R_2$ が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基(特にジアルキルアミノ基)であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

(XI) ポリアクリルニトリル

(XII) アクリルニトリル共重合体

合体など。

共重合比は任意のものであつてよい。

(XVI) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチルエーテルなど。

(XVII) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホモナイロンの他、ナイロン6/66/610、ナイロン6/66/12、ナイロン6/66/11等の共重合体や、場合によつては変性ナイロンであつてもよい。

(XVIII) ポリエステル

例えば、シユウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバスチン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはインフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二

例えば、アクリルニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリルニトリル-スチレン共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリルニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリルニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、アクリルニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

(XIII) ポリアクリルアミドないしダイアセトンアクリルアミドポリマー

ポリアクリルアミドないしアクリルニトリルにアセトンを用いたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

(XIV) ポリ酢酸ビニル

(XV) 酢酸ビニル共重合体。

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重

塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。そして、これらのうちでは、特に脂肪族二塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば無水フタル酸とグリセリンとの縮合物であるグリブチル樹脂を、脂肪族、天然樹脂等がエステル化変性した変性グリブチル樹脂なども好適に使用される。

(XIX) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができる。

(XX) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂

特に、グリコール類と、ジイソシアネート類との縮合によつて得られるポリウレタン樹脂、就中アルキレンジリコールとアルキレンジイソシアネートとの縮合によつて得られるポリウレタン樹脂が好適である。

#### xx) ポリエーテル

ポリオキシメチレン、スタレンホルマリノ樹脂、環状アセタールの開環重合体、ポリエチレンオキササイドおよびグリコール、ポリプロピレンオキササイドおよびグリコール、ポリブチレンオキササイド-エチレンオキササイド共重合体など。

ポリフエニレンオキササイド。

#### xxi) セルロース誘導体

有機酸エステル、エーテルないしこれらの混合物。

#### xxii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタン

カーボネート、ポリジオキシジフェニルエタンカーボネート、ジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

xxiv) 上記 i) ~ xxiii) の 2 種以上のブレンド体。

またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

なお、自己酸化性化合物および熱可塑性樹脂の分子量等は種々のものであつてよい。

このような自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂と、鋳体とは、通常、重量比で、1 対 0.1 ~ 100 の広範な量比の中から、所望の書き込み感度が得られるように調整される。

このような記録層を設けるには、一般に常法に従ひ調整すればよく、その厚さは、一般に、0.01 ~ 2mm 程度とされる。

なお、このような記録層には、その他、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、離脱剤、安定剤、分散剤等が含有されていてもよい。

なお、上記したように、記録層は、鋳体を加熱して形成することができる。

また、鋳体のみから、あるいは鋳体と自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂とから記録層を形成する場合、その塗布に用いる溶媒としては、例えば、メチルエタノール、メチルイソブチルアルコール、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸メチル、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系などを用いられよい。

このような記録層を設ける基体の材質には特に制限はなく、各種樹脂、ガラス、セフィックス、金属等いずれであつてもよい。また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ディスク、ドラム、ベルト等いずれであつてもよい。

なお、基体は、反射層の下地層を有するものであつてもよい。

また、記録層上には、透明部を用いるときに表面として機能する反射層や、各種上層保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。

本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであつてもよく、その両面に記録層を有するものであつてもよい。また、基体の一面上に記録層を設けたものを 2 つ用い、それらを記録層が向かいあつておいて、所定の間隙をもつて対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

#### IV 発明の具体的作用

本発明の媒体は、走行のない回転下において、記録光をパルス状に照射する。このとき、記録層中の鋳体の発熱により、自己酸化性化合物が分解するか、あるいは熱可塑性樹脂や、鋳体が融解し、ピントが形成される。

この場合、500～850 nm の波長の記録光、特に750～830 nm の半導体レーザーなどを用いたとき、きわめて良好な書き込みを行うことができる。

このように形成されたピットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光を検出することにより読み出される。

なお、記録層に熱可塑性樹脂を用いるときは、一旦記録層に形成したピットを光ないし熱で消去し、再書き込みを行うこともできる。

#### V 発明の具体的効果

本発明によれば、可視光はもとより、750～850 nm の波長の半導体レーザー、発光ダイオードを用いても、きわめて感度の高い書き込みを行うことができる。

これは、本発明の媒体が750～850 nm において、10%以上にもよぶ吸収係数をもつことによる。

ニトロセルロースと、重量比で1:1となるように、ジクロロエタン2:シクロヘキサノン2:トルエン1の溶媒中に溶解した。

これを、直径11 cm のアクリル樹脂ディスク基板に、0.6 μm の厚さに塗布設層して、本発明の媒体を得た。

一方、これとは別に、媒体Aを、比較用シアニン色素、3,3'-ジ(3-アセトキシプロピル)-1,1'-ジフェニルアミノ-1,0,12-エチレン-5,6,5',6'-ジベンゾチアトリカルボシアニンパークロレート(イーストマンコダック社製14401)にかえ、上記と全く同様にして、比較用の媒体を得た。

このようにして作成した2つの媒体につき、これを1800 rpm で回転させながら、AgGaAs-GaAs 半導体レーザー-記録光(830 nm)を1 μm φに集光し、(集光部出力10 mW)、6 MHz の周波数で、パルス列状に照射した。

これにより、両媒体にはピットがトラップ状に形成された。

また、きわめて良好な形状のピットを形成することができ、読み出しのC/N比もきわめて高い。

さらに、熱や光に対する安定性が高く、生保存性が良好で、室内光にさらしても、書き込み特性の劣化はない。

また、いわゆる再生劣化もきわめて少ない。

そして、消去再書き込みを行うようなときにも特性の劣化は少ない。

#### VI 発明の具体的な実施例

以下、本発明の具体的な実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例1

まず、上述の媒体Aを、対応するフタロシアニン媒体にピリジンに配位させ、未配位ピリジンを留去して単離した。

媒体の同定は、可視光の吸収スペクトルと化学分析によつて行つた。

次に、この媒体を、窒素含量1.5～12.2%で、JIS K 6703にもとづく粘度20秒の

この後、読み出し光として、AgGaAs-GaAs 半導体レーザー(830 nm)を、1 μm φに集光し(集光部1 mW)、30 KHzの周波数のパルス列として、媒体1800 rpm回転下照射して、反射光のピーク-ピーク間のC/N比を測定した。

結果を表1に示す。

さらに、ピット形成後の媒体K、読み出し光を連続5分間照射して、C/N比の再生劣化を測定した。結果を表1に示す。

これとは別に、両媒体を40 Wの誘光灯1 m下で24時間おいた後書き込みを行い、C/N比の測定を行い、耐光性を評価した。

また、両媒体を、150℃の条件で5分間おいた後書き込みを行い、C/N比の測定を行い、耐熱性を評価した。

これらの結果を表1に示す。

表 1

媒 体	本発明	比 較
色 素	醣体系1	シアニン
C/N比	41 dB	35 dB
再生劣化(C/N比)	41 dB	28 dB
耐光性 (C/N比)	41 dB	—
耐熱性 (C/N比)	41 dB	—

なお、比較用の媒体では、上記の光ないし熱の存在下の保存により、書き込み不能の状態となつた。

表1に示される結果から、本発明の媒体が、生保存性にすぐれ、再生劣化が少なく、高いC/N比を得られることがわかる。

## 実施例2

実施例1における醣体系1を下記表2に示される化合物にかえ、実施例1と同様に、C/N比、再生劣化、耐光性、耐熱性を測定した。

結果を表2に示す。

なお、各媒体において、記録光、読み出し光は、実施例1と同一の830nmのものを用いた。

表 2

媒 体	金 属	醣 体	配 位 子	C/N 比 (dB)	再生劣化 C/N 比 (dB)	耐 光 性 C/N 比 (dB)	耐 熱 性 C/N 比 (dB)
1	MnII	オクタ(4,5-シアノ)	(ピリジン)×2	41	41	41	41
2	"	"	(3-メチルピリジン)×2	40	40	40	40
3	本	オクタ(4,5-ブチル オキシカルボニル)	(ピリジン)×2	42	42	42	41
4	発	"	(4-フェニルピリジン)×2	41	41	41	41
5	明	オクタ(4,5-シアノ)	(4-ヒドロキシピリジン)×2	42	42	42	41
6	"	オクタ(4,5-ブチル オキシカルボニル)	"	42	42	42	41
7	MnII	オクタ(4,5-シアノ)	—	28	28	28	28
8	比 Cu	"	—	—	—	—	—
9	Cu	"	(ピリジン)×2	—	—	—	—
10	熱 Ni	"	—	—	—	—	—
11	Ni	"	(ピリジン)×2	—	—	—	—

表 3

表 2 に示される結果から、本発明の効果があきらかである。

## 実施例 3

実施例 1 に代わる銅体 1 を銅体 5 に代え、ニトロセルロースをタマロン-インダン樹脂 (日鉄化学株式会社製 V-120) に代え、配線層の厚さを 0.5  $\mu\text{m}$  に代えた以外は、実施例 1 と同様本発明の媒体を得た。

また、比較用のシアニン色素としては、3-エチル-2-[7-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)]-1,3,5-ヘキサトリエチル]ベンゾチアゾリニウム パーフロレート (イーストマン コダック社製 15071) を用いた。

実施例 1 と同様の条件で、830 nm にて記録および読み出しを行い、C/N 比、再生劣化、耐光性、耐熱性を測定した。

結果を表 3 に示す。

媒体	本発明	比較
銅体	銅体 5	シアニン
C/N 比 (dB)	4.2	3.5
再生劣化 C/N 比 (dB)	4.1	2.6
耐光性 C/N 比 (dB)	4.2	—
耐熱性 C/N 比 (dB)	4.0	—

シアニン色素を用いる比較用媒体は、光および熱の存在下での保存性に劣り、書き込み不能となっており、これらの結果から、本発明の効果があきらかである。

## 実施例 4

銅体 1 および 5 を 0.02  $\mu\text{m}$  厚に研磨し、実施例 1 と同様の測定を行い、表 4 に示される結果を得た。

表 4

媒体	本発明	本発明
銅体	1	5
C/N 比 (dB)	4.3	4.4
再生劣化 C/N 比	4.2	4.2
耐光性 C/N 比	4.3	4.4
耐熱性 C/N 比	4.3	4.3

## 実施例 5

熱可塑性樹脂として、数平均分子量 10 万のポリステレンおよびナイロン 6/66/12 共重合体を用い、また色素として化合物 1 を用い、実施例 1 に準じ、本発明の 2 種の媒体を作製した。

この場合、樹脂と色素との重量比は 3 : 1、記録層厚さは 0.7  $\mu\text{m}$  とした。

実施例 1 と同様、830 nm の AlGaAs - GaAs 半導体レーザーにて書き込みおよび読み出しを行い、C/N 比、再生劣化、耐熱性

耐光性を測定した。

また、書き込み後、100℃の紫外線ヒーターを 20 秒間全面照射して、ビントを消去後、再書き込みを行った。

くりかえし 10 回の消去、再書き込みを行い、C/N 比を測定し、消去劣化を評価した。これらの結果を表 5 に示す。

表 5

媒体	本発明	本発明
樹脂	ポリステレン	ナイロン
C/N 比 (dB)	4.2	4.0
再生劣化 C/N 比 (dB)	4.1	3.8
耐光性 C/N 比 (dB)	4.1	4.0
耐熱性 C/N 比 (dB)	4.0	3.8
消去劣化 C/N 比 (dB)	4.2	4.0

表 5 に示される結果から、本発明の効果があきらかである。すなわち、再生劣化が少

なく、生保存性にすぐれ、良好なC/N比を示し、消去、再働き込み特性もきわめて良好であることがわかる。

出願人 東京電気化学工業株式会社

代理人 弁理士 石 井 隆 一